

PARTIAL ENGLISH TRANSLATION OF REFERENCE(5)

Application Number: 507633/1991
Application Date: March 29, 1991
(International Filing Date)

Opening Number: 505846/1993
Opening Date: August 26, 1993

International Application No.: PCT/US91/02216
International Publication No.: WO91/15530
International Publication Date: October 17, 1991

Convention Priority(ies): US Pat. Appln. No. 502980
(Dated March 30, 1990)

Applicant(s): H B FULLER LICENSING & FINANCING
INCORPORATED

Inventor(s): ANDERSON, Gregory J. et al.

International Classification: C08G 18/42
C09J 175/06

Title of Invention: "Hot melt moisture-cure polyurethane
adhesive"

Number of Claim(s): 50

平5-505846

⑬ 公表 平成5年(1993)8月26日

⑭ Int. Cl.⁵
C 08 G 18/42
C 09 J 175/06

識別記号
NEG
JFB

庁内整理番号
8620-4J
8620-4J

審査請求 未請求
予備審査請求 有

部門(区分) 3(3)

(全 14 頁)

⑮ 発明の名称 ホットメルト湿分-硬化ポリウレタン接着剤

⑯ 特 願 平3-507633

⑰ 翻訳文提出日 平4(1992)9月16日

⑱ 出 願 平3(1991)3月29日

⑲ 国際出願 PCT/US91/02216

⑳ 国際公開番号 WO91/15530

㉑ 国際公開日 平3(1991)10月17日

優先権主張 ㉒ 1990年3月30日 ㉓ 米国(US) ㉔ 502,980

㉕ 発 明 者 アンダーソン, グレゴリー ジ アメリカ合衆国, ミネソタ 55444, ブルックリン パーク, トー
エイ. マス アベニュー ノース 8217

㉖ 出 願 人 エイチ. ビー. ヒュラー ライ アメリカ合衆国, デラウェア 19890, ウイルミントン, スイート
センシング アンド ファイナ 780, ノース マーケット ストリート 1100
ンシング インコーポレイティ
ド

㉗ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外3名

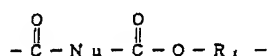
㉘ 指 定 国 A T(広域特許), B E(広域特許), C A, C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特
許), F R(広域特許), G B(広域特許), G R(広域特許), I T(広域特許), J P, L U(広域特許), N L(広域
特許), S E(広域特許)

最終頁に続く

請 求 の 範 囲

1. 始めに高い生強度のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして接着剤結合に湿分硬化することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤組成物であって:

(a) 下記式:



(式中、Nuは主に環状核であり、そしてR₁はC₁₋₆アルキレン又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいずれかからランダムに選択される)を有するポリマーを含んで成るポリエステルポリエーテルコポリマー約5~8.0重量%;及び

(b) (i) ポリオール;及び

(ii) 約2又はそれ以上のイソシアネート官能値を有する多官能価イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマー約20~95重量%を含んで成る組成物。

2. Nuが環状二酸に由来する請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 前記環状二酸が芳香族二酸である請求の範囲第2項記載の組成物。

4. 前記芳香族二酸がテレフタル酸又はイソフタル酸又はその混合物を含んで成る請求の範囲第3項記載の組成物。

5. 前記長鎖のサブユニットがポリエーテルグリコール成分を含んで成る請求の範囲第1項記載の組成物。

6. 前記ポリエーテルグリコール成分がポリテトラメチレンエーテルグリコール成分を含んで成る請求の範囲第5項記載の組成物。

7. 前記ポリオールが、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアルキレンポリオール又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第1項記載の組成物。

8. 前記ポリオールがポリエーテルポリオールを含んで成る請求の範囲第7項記載の組成物。

9. 前記ポリエーテルグリコールがポリテトラメチレンエーテルグリコールを含んで成る請求の範囲第8項記載の組成物。

10. 前記イソシアネートが、ジフェニルメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第1項記載の組成物。

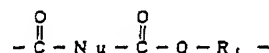
11. 前記イソシアネートがジフェニルメチレンジイソシアネートを含んで成る請求の範囲第10項記載の組成物。

12. シラン化合物約0.5~2重量%をさらに含んで成る請求の範囲第1項記載の組成物。

13. 前記シラン化合物がエーテルアルミノプロピトリメトキシシランを含んで成る請求の範囲第12項記載の組成物。

14. 始めに高い生強度のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして接着剤結合に湿分硬化することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤組成物であって:

(a) 下記式:



(式中、Nuは主に環状核であり、そしてR₁はC₁₋₆アルキレン又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエー

ルサブユニットのいづれかからランダムに選択される)を有するポリマーを含んで成るポリエステルポリエーテルコポリマー約5～65重量%;

(b)(1) ポリオール;及び

(11) 約2又はそれ以上のイソシアネート官能価を有する多官能イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマー約25～85重量%;及び

(c) 粘着付与剤約10～60重量%を含んで成る組成物。

15. Nuが環状二酸に由来する請求の範囲第14項記載の組成物。

16. 前記環状二酸が芳香族二酸である請求の範囲第15項記載の組成物。

17. 前記芳香族二酸がテレフタル酸又はイソフタル酸又はその混合物を含んで成る請求の範囲第16項記載の組成物。

18. 前記長鎖のサブユニットがポリエーテルグリコール成分を含んで成る請求の範囲第14項記載の組成物。

19. 前記ポリエーテルグリコール成分がポリテトラメチレンエーテルグリコール成分を含んで成る請求の範囲第18項記載の組成物。

20. 前記ポリオールが、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアルキレンポリオール又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第14項記載の組成物。

21. 前記ポリオールがポリエーテルポリオールを含んで成る請求の範囲第20項記載の組成物。

22. 前記ポリエーテルグリコールがポリテトラメチレンエーテルグリコールを含んで成る請求の範囲第21項記載の組成物。

23. 前記イソシアネートが、ジフェニルメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシア

ネート又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第14項記載の組成物。

24. 前記イソシアネートがジフェニルメチレンジイソシアネートを含んで成る請求の範囲第23項記載の組成物。

25. 前記粘着付与剤がロジンエステル、芳香族樹脂又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第14項記載の組成物。

26. 前記粘着付与剤が芳香族樹脂を含んで成る請求の範囲第25項記載の組成物。

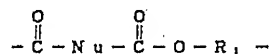
27. 前記芳香族樹脂がアルファメチルスチレン、スチレンモノマー、クロロン、インデンビニルトルエン又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第26項記載の組成物。

28. シラン化合物約0.5～2重量%をさらに含んで成る請求の範囲第14項記載の組成物。

29. 前記シラン化合物がn-メチルアミノプロピルトリメトキシシランを含んで成る請求の範囲第28項記載の組成物。

30. 始めに高い生強度のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして接着剤結合に湿分硬化することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤組成物であって;

(a) 下記式:



(式中、Nuは主に環状核であり、そしてR₁はC₁₋₆アルキレン又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいづれかからランダムに選択される)を有するポリマーを含んで成るポリエステルポリエーテルコポリマー約5～60重量%;及び

(b)(1) ポリオール;及び

(11) 約2又はそれ以上のイソシアネート官能価を有する多官能イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマー約25～80重量%;

(c) 相溶性ビニルポリマー約5～30重量%;及び

(d) 粘着付与剤約10～60重量%を含んで成る組成物。

31. Nuが環状二酸に由来する請求の範囲第30項記載の組成物。

32. 前記環状二酸が芳香族二酸である請求の範囲第31項記載の組成物。

33. 前記芳香族二酸がテレフタル酸又はイソフタル酸又はその混合物を含んで成る請求の範囲第32項記載の組成物。

34. 前記長鎖のサブユニットがポリエーテルグリコール成分を含んで成る請求の範囲第30項記載の組成物。

35. 前記ポリエーテルグリコール成分がポリテトラメチレンエーテルグリコール成分を含んで成る請求の範囲第34項記載の組成物。

36. 前記ポリオールが、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアルキレンポリオール又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第30項記載の組成物。

37. 前記ポリオールがポリエーテルポリオールを含んで成る請求の範囲第36項記載の組成物。

38. 前記ポリエーテルグリコールがポリテトラメチレンエーテルグリコールを含んで成る請求の範囲第37項記載の組成物。

39. 前記イソシアネートが、ジフェニルメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第30項記載の組成物。

40. 前記イソシアネートがジフェニルメチレンジイソシアネートを含んで成る請求の範囲第39項記載の組成物。

41. 前記粘着付与剤がロジンエステル、芳香族樹脂又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第30項記載の組成物。

42. 前記粘着付与剤が芳香族樹脂を含んで成る請求の範囲第41項記載の組成物。

43. 前記芳香族樹脂がアルファメチルスチレン、スチレンモノマー、クロロン、インデンビニルトルエンまたはそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第42項記載の組成物。

44. 前記相溶性ビニルポリマーが、高ビニルアセテート含有率のエチレンビニルアセテートコポリマー、エチレンアクリル酸樹脂又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第30項記載の組成物。

45. 前記エチレンビニルアセテートコポリマーがビニルアセテート約40～60重量%を含んで成る請求の範囲第44項記載の組成物。

46. シラン化合物約0.5～2重量%をさらに含んで成る請求の範囲第30項記載の組成物。

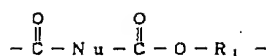
47. 前記シラン化合物がn-メチルアミノプロピルトリメトキシシランを含んで成る請求の範囲第46項記載の組成物。

48. (a) フレーム;

(b) 窓;及び

(c) 始めに高い生強度のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして前記窓の片面の少なくとも一部上に配置される接着剤結合に湿分硬化することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤組成物を含んで成る自動車であって;前記組成物が;

(1) 下記式：



〔式中、Nu は主に環状核であり、そして R₁ は C₁₋₆ アルキレン又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいずれかからランダムに選択される〕を有するポリマーを含んで成るポリエステルポリエーテルコポリマー約 5 ~ 80 重量%；及び

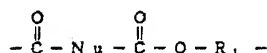
(ii) (a) ポリオール；及び

(b) 約 2 又はそれ以上のイソシアネート官能価を有する多官能イソシアネート反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマー約 20 ~ 95 重量%を含んで成り、ここで前記意上に配置された接着剤が、生結合が形成されるような態様で接触せしめられ、次に接着剤結合が水蒸気に暴露され、それによって、接着剤内の架橋反応を引き起こし、それによって湿分硬化された接着剤結合を形成することを特徴とする自動車。

49. 前記ポリイソシアネートプレポリマーが、シラン化合物約 0.5 ~ 2 重量%をさらに含んで成る請求の範囲第 48 項記載の自動車。

50. 始めに高い生強度のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして接着結合に湿分硬化することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤組成物であって：

(a) 下記式：



〔式中、Nu はイソフタル酸及びテレフタル酸の混合物に由来し、

明 細 書

ホットメルト湿分-硬化ポリウレタン接着剤

発明の分野

本発明は、ウレタンプレポリマー及びセグメント化された熱可塑性エラストマーを含んで成る押出可能な湿分-硬化ホットメルトウレタン接着剤及びそれらの製造方法に関する。

関連文献

ホットメルト接着剤及び湿分-硬化ウレタン接着剤は、良く知られている一般的な接着剤の種類である。ホットメルト接着剤は一般的に、もう 1 つの加工物を固定することが所望される加工物上に高温で接着剤組成物を押出すことによって便利に適用され得る熱可塑性材料を含んで成る。接着剤結合は、その組成物が冷たくなるにつれて粘着性を高める。ホットメルト接着剤は一般的に生強度、すなわち結合の完全な固化の前の開始強度を有し、そしてそれらは、接着剤の固化又は硬化工程の間、排気されるべき溶媒を取り扱うのに容易であり、そしてそれを含まない追加の利点を有する。しかしながら、ホットメルト接着剤は、結合ラインを形成するのに冷却した後、熱可塑性組成物は感温性であり、換言すれば、結合マスガ、加工物の温度及び接着剤層が上昇するにつれて結合強度を失う欠点を有する。さらに、ホットメルト接着剤は、炭化水素溶媒及びいくつかの有機組成物の存在下で物理的に不安定になる傾向がある。

対照的に、多くの硬化性ウレタン接着剤はほとんど生強度を有さない。従って、硬化性ウレタン接着剤の適用の後、結合されべき構造は、ウレタンが強く、弾力的な高く架橋された接着剤層に硬化で

そして R₁ は C₄ アルキレン又はポリテトラメチレンエーテルグリコールに由来するポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいずれかからランダムに選択される) を有するポリマーを含んで成るポリエステルポリエーテルコポリマー約 5 ~ 15 重量%；

(b) (i) ポリテトラメチレンエーテルグリコール及び

(ii) ジフェニルメチレンジイソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマー約 30 ~ 50 重量%；

(c) 約 40 ~ 60 重量%のビニルアセテートを含んで成るエチレン-ビニルアセテートコポリマー約 5 ~ 15 重量%；及び

(d) アルファメチルスチレン粘着付与剤樹脂約 30 ~ 50 重量%を含んで成る組成物。

きるまで、外部的に支持されるべきである。さらに、硬化の間、蒸発される必要がある溶媒が、これらの接着剤に使用される。しかしながら、いったん硬化した後、それらのウレタン接着剤は、高い引張強さを有し、そしてほとんど又はまったく感温性を有さない。それらはまた、硬化の後、多くの溶媒に対して良好な耐性を提供する。

明らかに、硬化及びホットメルト性質の両者を示す単一の接着剤組成物が所望する目的である。なぜならば得られる接着剤は、現代的に、すばやく、高い強度の生結合及び強く、架橋された硬化接着剤結合を有するからである。

1 つの提案された接着剤は、特定の高粘度反応性ウレタンプレポリマー、特定のエチレン-酢酸ビニル熱可塑性ポリマー及びフェノール又はアビエチン酸タイプの粘着付与樹脂を含んで成る反応性で、高粘度のホットメルト接着剤組成物を開示するアメリカ特許第 3,931,077 号 (Uchigaski など) に存在する。Uchigaski は、良好な最終接着剤強度を有する接着剤を得るために 70 ~ 90 重量%のエチレンを含むエチレン-酢酸ビニル熱可塑性コポリマーの使用を提案する。

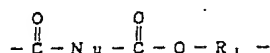
もう 1 つのタイプのホットメルト接着剤は、イソシアネートプレポリマー、熱可塑性ポリウレタン又はポリエステル、及びケトン樹脂、アセトフェノン縮合樹脂の水素化生成物及びそれらの混合物から成る群から選択された合成樹脂の組合せを教授するアメリカ特許第 4,585,919 号 (Reichle など) に開示される。

アメリカ特許第 4,775,719 号 (Marhevka など) は、55 重量%又はそれ以下のエチレン含有率を有するエチレン-ビニルモノマー、ポリイソシアネートプレポリマー及び芳香族粘着付与樹脂を含んで成る、Uchigaski のよりも低い粘度を有する、熱的に安定したホットメルト湿分-硬化ポリウレタン接着剤を開示する。

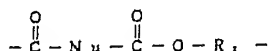
アメリカ特許第 4,808,255号 (Marhevk a など) は、熱可塑性ポリマー、相溶性硬化ウレタンポリオールポリオールプレポリマー及び粘着付与剤を含んで成る、熱的に安定した湿分-硬化ウレタンホットメルト接着剤を開示し、そしてアメリカ特許第 4,820,368号 (Marhevk a など) は、熱可塑性ポリマー、相溶性硬化ウレタンポリエステルポリオールプレポリマー及び粘着付与剤を含んで成る、熱的に安定した湿分-硬化ウレタンホットメルト接着剤を開示する。これらの接着剤は、硬化に基づいて、硬い結合を形成する。

発明の要約

本発明は、初期に高い生強度のホットメルト結合を形成するために押出され得、そして接着剤結合に湿分-硬化することができる、熱安定性の改良されたウレタンホットメルト接着剤組成物に関する。この接着剤組成物は、ポリオール及び約 2 又はそれ以上のイソシアネート官能値を有する多官能値イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマー約 20~95 重量%及び下記式：



〔式中、Nu は主に環状族であり、そして R₁ は C₂₋₆ アルキレン又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいずれかからランダムに選択される〕を有するポリマーを含んで成るポリエステルポリエーテルコポリマー約 5~80 重量%を含んで成る。本発明はまた、この新規のウレタンホットメルト接着剤組成物の製造方法及びその使用に関する。本明細書



〔式中、Nu は主に環状族であり、そして R₁ は C₂₋₆ アルキレン又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいずれかからランダムに選択される〕を有するポリマーを含んで成る。その族は好ましくは、芳香族又は脂肪族であり得るジカルボン酸に由来する。本明細書で使用される場合、用語“ジカルボン酸”及び“二酸”とは、ジカルボン酸、二酸及びそれらの同等物を包含することを意味する。芳香族族は、芳香族ジカルボン酸に由来する。典型的な芳香族ジカルボン酸は、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ベンゼン核を有する置換ジカルボキシ化合物、たとえばビス(p-カルボキシフェニル)メタン、p-オキシ(p-カルボキシフェニル)安息香酸、エチレンビス(p-オキシ安息香酸)、エチレンビス(p-安息香酸)、テトラメチレンビス(p-オキシ安息香酸)、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、フェナントレンジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、4,4'-スルホニル二安息香酸、インデンジカルボン酸、及び同様のもの、並びにそれらの置換誘導体、たとえば C₂₋₁₈ アルキル、ハロ、アルコキシ又はアリール誘導体を包含する。ヒドロキシ酸、たとえば p(β-ヒドロキシエトキシ)安息香酸がまた、芳香族ジカルボン酸がまた存在する場合、使用され得る。

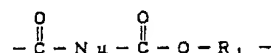
好ましくは、前記族の前駆体は、ジカルボン酸のメチルエステルである。より好ましくは、その族は、ジメチルイソフタレート、ジメチルテレフタレート、ジメチルミクロヘキサジカルボキシレート又はそれらの混合物に由来する。最っとも好ましくは、族は、ジ

で使用される場合、用語“接着剤とは、接着剤及びシーラント組成物の両者を包含することを意味する。

上記ポリエステルポリエーテルコポリマーを導入することによって、得られる湿分-硬化ホットメルトは、増粘接着剤フィルムを可能にする高い透過度(MVTR)を達成し、卓越した生強度を示し、極性支持体に十分に付着し、柔軟な硬化結合をもたらす、そして感圧性接着剤として作用するように、硬化の前、残留粘着力を有することができる。

好ましい態様の詳細な説明

本発明は、下記式：



〔式中、Nu は主に環状族であり、そして R₁ は C₂₋₆ アルキレン又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいずれかからランダムに選択される〕を有するポリエステルポリエーテルコポリマー及びポリオール及び約 2 又はそれ以上のイソシアネート官能値を有する多官能値イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマーを含んで成る新規の湿分硬化ウレタンホットメルト接着剤組成物に関する。

熱可塑性樹脂

本発明の熱可塑性樹脂は、ハード及びソフトセグメントを有するセグメント化された熱可塑性樹脂である。この熱可塑性樹脂は、下記式：

メチルイソフタレート及びジメチルテレフタレートの混合物に由来する芳香族族である。

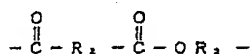
R₁ の特徴は、セグメントがハード又はソフトセグメントであるかを決定する。ハードセグメントにおいては、R₁ は C₂₋₆ アルキレン基であり、そしてそれは、好ましくは、脂肪族、脂環式又は芳香族の短鎖ジオール(約 250 以下の分子量を有する)に由来する。好ましくは、それらのジオールは、2~15 個の炭素原子を有するもの、たとえばエチレン、プロピレン、テトラメチレン、イソブチレン、ペンタメチレン、2,2-ジメチルトリメチレン、ヘキサメチレン及びデカメチレングリコール、ジヒドロキシミクロヘキサン、シクロヘキサジメタノール、レソルシノール、ヒドロキノン、1,5-ジヒドロキシナフタレン及び同様のものである。2~6 個の炭素原子の脂肪族ジオールが特に好ましい。適切なビスフェノールは、ビス(p-ヒドロキシフェニル)、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン及び 2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパンを包含する。ジオールの同等のエステル形成誘導体もまた有用である。これらのジオール誘導体は、ハードセグメントを形成する前、ジオールを現場形成するために使用され得る。

ソフトセグメントは、R₁ が非晶性の長鎖ポリエーテルサブユニットである場合に形成される。このサブユニットは、約 350~約 6,000、好ましくは約 350~約 3,000 及び最っとも好ましくは約 1,000~約 3,000 の分子量、約 55℃以下の融点及び約 2.5:1 以上の炭素：酸素比を有する。代表的なポリエーテルは、ポリ(アルキレンオキシド)グリコール(ここでアルキレンは C₂₋₆ である)、たとえばポリ(1,2-及び 1,3-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポ

リ（ペンタメチレンオキシド）グリコール、ポリ（ヘキサメチレンオキシド）グリコール及びポリ（1, 2-ブチレンオキシド）グリコール；エチレンオキシド及び1, 2-プロピレンオキシドのランダム又はブロックコポリマー（グリコールにおける炭素：酸素のモル比が2.5：1以上であるような割合で使用される）及びホルムアルデヒドとグリコールとの反応により調製されるポリーホルマール、たとえばペンタメチレングリコール、又はグリコールの混合物、たとえばテトラメチレン及びペンタメチレングリコールの混合物を包含する。

再び、ポリオールは、熱可塑性樹脂の形成の前、ポリエーテルサブユニットを現場形成するために使用され得る。

好ましくは、ポリエーテルサブユニットは、アルキレン基に2～6個の炭素原子を有するポリオキシアルキレンポリオールを含んで成る。最も好ましくは、ポリオキシアルキレンポリオールは、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMEG）を含んで成る。本明細書に使用される場合、“ポリオール”とは、ジオール及びトリオールの両者を包含する。1つの種類のポリエーテルポリエーテル熱可塑性樹脂は、合計の熱可塑性樹脂成分に基づいて、下記（A）約1～99重量%及び（B）約1～99重量%を含んで成る組成物を含んで成り、ここで前記（A）は、複数の反復短鎖エステル単位及びエステル結合を通して連結される長鎖エステル単位から実質的に成る熱可塑性セグメント化コポリエーテルエラストマーであり、前記短鎖エステル単位は、前記コポリエーテルの約15～75重量%の量であり、そして下記式：

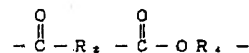


ニルアルコールコポリマー；及びエチレンアクリル酸化合物、たとえばエチレンアクリレートコポリマー、エチレンメタクリレート、エチレンブチルアクリレート及びエチレンヒドロキシエチルアクリレートを包含する。好ましくは、熱可塑性成分は、ビニルポリマー、ビニルアセテート-エチレンコポリマー、又はそれらの混合物を含んで成る。より好ましくは、任意の熱可塑性成分は、高いビニルアセテート含有率のビニルアセテート-エチレンコポリマーを含んで成る。最も好ましくは、このビニルアセテート-エチレンコポリマーは、ビニルアセテート約40～約60%を含んで成る。

ブレポリマー

本発明のポリイソシアネートブレポリマーは、ポリオール及び約2又はそれ以上のイソシアネート官能基を有する多官能価イソシアネートの反応生成物を含んで成る。本発明のポリオールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール又はそれらの混合物のいずれかであり得る。好ましくは、ポリオールは、ポリエーテルポリオール、又はポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオールの混合物である。ポリエーテルポリオールは好ましくは、アルキレンがC₂であるポリオキシアルキレンポリオールである。代表的なポリオキシアルキレンポリオールは、アルキレンがC₂であるポリ（アルキレンオキシド）グリコール、たとえばポリ（1, 2-及び1, 3-プロピレンオキシド）グリコール、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール、ポリ（ペンタメチレンオキシド）グリコール、ポリ（ヘキサメチレンオキシド）グリコール、ポリ（オクタメチレンオキシド）グリコール、ポリ（ノナメチレンオキシド）グリコール及びポリ（1, 2-ブチレンオキシド）グリコール；エチレンオキシ

ドを有し、そして前記長鎖エステル単位は、前記コポリエーテルの約25～85重量%の量であり、そして下記式：



を有し、ここで前記式中、R₂は約350以下の分子量を有する芳香族ジカルボン酸からカルボキシル基の除去の後に残る二価の芳香族基であり、R₁は約250以下の分子量を有する有機ジオールからカルボキシル基の除去の後に残る二価の基であり、そしてR₁は約350～6,000の平均分子量を有する長鎖のグリコール又はポリアルキレングリコールから末端のヒドロキシル基の除去の後に残る二価の基であり、さらに前記コポリエーテルは、約150以下のメルトインデックス及び少なくとも1.25℃の融点を有し、そして前記（B）は、セグメント化されたコポリエーテルを相溶性混合物を形成し、150℃で熱安定性であり、そして200℃で約10,000センチポアズ以下の熔融粘度を有する低分子量熱可塑性樹脂である。これらの組成物は、アメリカ特許第3,832,314号；第3,932,326号；及び第3,959,062号（Holtなど。）に開示されており、そしてこれらは引用により本明細書に組込まれる。R₂がテレフタル酸、又はテレフタル酸及びイソフタル酸の混合物に由来し、R₁が有機ジオール、たとえばブタンジオールに由来し、そしてR₁が長鎖グリコール、たとえばポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMEG）に由来する上記式の組成物が特に好ましい。

さらに、組成物の接着特徴に悪影響を及ぼさないであろう他の熱可塑性成分が、接着剤組成物中に導入され得る。これらの熱可塑性成分の代表的な例は、相溶性ビニルポリマー、たとえばビニルアセテート-エチレンコポリマー、エチレン-ビニルアセテート及びビ

ド及び1, 2-プロピレンオキシドのランダム又はブロックコポリマー（グリコールの炭素：酸素のモル比が2.5以上であるような割合で使用される）及びホルムアルデヒドとグリコール、たとえばペンタメチレングリコール、又はグリコールの混合物、たとえばテトラメチレン及びペンタメチレングリコールの混合物との反応により調製されたポリーホルマールを包含する。さらに、ポリオキシアルキレンポリオールのジカルボキシメチル酸は、当業者に知られているように、長鎖のポリオールを現場形成するために使用され得る。

しかしながら、本発明のブレポリマーに使用するための好ましいポリオキシアルキレンポリオールは、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMEG）である。最も好ましくは、ブレポリマーのポリオールは、接着剤のポリエーテルポリエステル熱可塑性エラストマーに使用されるポリオールと同じである。

ポリオールの混合物がブレポリマーに使用される場合、ポリオールは、接着剤に使用されるポリエーテルポリエステル熱可塑性樹脂との部分的相溶性を有すべきである。本発明のブレポリマーに使用するためのポリエステルポリオールは、種々のポリオールと芳香族又は脂肪族ジカルボン酸及びラク톤のポリマー（たとえばポリカプロラクトン）との反応生成物であるポリオールを包含する。使用され得る芳香族酸の代表的な例は、テレフタル酸、イソフタル酸及び無水フタル酸を包含する。脂肪族酸の代表的な例は、セバシン酸、アジピン酸及びグルタミン酸を包含する。ポリオールの代表的な例は、エチレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール及びシクロヘキサングリメタノールを包含する。

本発明に使用されるイソシアネートは一般的に、約2又はそれ以

上の官能価を有する多官能価環状イソシアネートである。好ましくは、その官能価は約2である。イソシアネートは芳香族又は脂肪族炭化水素である。芳香族イソシアネートの代表的な例は、ジフェニルメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネートを包含する。脂肪族ジイソシアネートの代表的な例は、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化されたMDI、ナフタレンジイソシアネート、ドデカンジイソシアネート、ダイマージイソシアネート及びすべてのポリマー、トリマーイソシアネートを包含する。好ましくは、イソシアネートは、ジフェニルメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソフェロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート又はそれらの混合物を含んで成る。最っとも好ましくは、イソシアネートは、ジフェニルメチレンジイソシアネートを含んで成る。

イソシアネートプレポリマーは、0.5%以下の遊離イソシアネートモノマーにストリップされ得る。未反応イソシアネートモノマーをストリップするのに有用な1つの装置は、ワイプフィルムエバポレーターである。ストリップされたイソシアネートプレポリマーの使用は、接着剤の取扱いに改良された安全性をもたらす。

任意の成分

粘着性を改良するために及び接着剤に感圧性質を付与するためには、粘着付与剤が接着剤組成物に導入され得る。この粘着付与剤は、ロジンエステル、芳香族樹脂又はそれらの混合物であり得る。本発明において有用なロジンエステルの代表的な例は、グリセロールロジンエステル、ペンタエリトリールロジンエステル及び上記の水素化されたバージョンを包含する。芳香族樹脂の代表的な例は、ア

ルファメチルスチレン樹脂、スチレンモノマー、ポリスチレン、グモロン、インデン及びビニルトルエンを包含する。好ましくは、粘着付与剤は、芳香族樹脂であり、そしてより好ましくは、スチレン樹脂である。最っとも好ましくは、粘着付与剤はアルファメチルスチレン樹脂である。

充填剤は、接着剤組成物中に、粒状物質、繊維又は粉末の形で導入され得る。これらの充填剤は、接着剤組成物における他の成分を妨害しないであろういづれかの充填剤材料であり得る。充填剤のタイプは、炭酸カルシウム、セラミック、ガラス、シリカ、石英、マイカ、処理されたクレイ、二酸化チタン、窒化硼素、グラファイト、カーボンブラック、アスベスト、金属、バリウム、スルフェート、タルカ、又はそれらの混合物を包含する。好ましい充填剤は、炭酸カルシウム、シリカ、クレイ、カーボンブラック又はそれらの混合物を包含する。

可塑剤がまた、本発明の接着剤組成物中に導入され得る。可塑剤は、他の成分の効率を妨害せず、そして加工性を促進し、そして接着剤組成物の靱性及び柔軟性を高めるいづれかの組成物であり得る。代表的な可塑剤は、液体芳香族エステル可塑剤、たとえばジオクチルフタレートエステルを包含し；固体可塑剤はジシクロヘキシルフタレート、シクロヘキサジタノールジベンゾエートを含み；そしてMonsantoから入手できるSANTICIZERの商標の可塑剤を包含する。

上記任意の成分の他に、種々の他の化合物が、接着剤組成物に添加され得る。これらの化合物は、触媒、染料、インヒビター、酸化防止剤、UV吸収剤、ワックス、接着促進剤（たとえばシラン）及び他の従来の添加剤を包含する。

成分の選択

接着剤組成物に使用するための成分の選択は、種々の用途へのその使用に依存する。いくつかの可能性が存在し、そしてそれらは、接着剤組成物における成分の可能な組合せを制限するものではない。まず第一に、プレポリマーのポリオール及びポリエーテルポリエステル熱可塑性樹脂部分のポリオールは、少なくとも部分的に相溶性であるべきである。これは、卓越した品質を有する均質の接着剤組成物をもたらす。好ましくは、2種の成分に使用されるポリオールは、同等のポリオールであり、そして最っとも好ましくは、それらは同じポリオールである。

接着剤組成物の残留粘着性の改良は、組成物に選択された粘着付与剤を導入することによって得られる。実際、本発明の接着剤は、種々の粘着付与剤が使用される場合、卓越した感圧性を示すことができる。しかしながら、選択された粘着付与剤は、ポリエーテルポリエステル熱可塑性樹脂及びプレポリマー成分と少なくとも部分的に相溶性であるべきである。

調製

反応体の割合

組成物の熱可塑性樹脂部分は、2つの部分に分けられる：ポリエステルポリエーテル熱可塑性樹脂及び相溶性ビニルポリマー。熱可塑性樹脂は、接着剤組成物中に約5〜約80重量%の量で存在する。好ましくは、それは約5〜約50重量%及び最っとも好ましくは、約5〜約35重量%である。

任意の相溶性ビニルポリマーは約0〜約30重量%の量で存在する。好ましくは、それは約5〜25重量%及び最っとも好ましくは約5〜約20重量%で使用される。

イソシアネートプレポリマーは、接着剤組成物の約20〜約95重量%で存在する。好ましくは、それは約20〜約50重量%、及び最っとも好ましくは約25〜約45重量%で存在する。

粘着付与剤は、約0〜約60重量%、好ましくは約15〜約50重量%及び最っとも好ましくは約25〜約45重量%で存在する。

シランは、ある用途のために組成物に導入され得る。それは約0〜約2重量%、及び好ましくは約0.5〜約1重量%で存在する。さらに、充填剤は、約0〜約50重量%で存在し、可塑剤は約0〜約10重量%で存在し、そして触媒は約0〜約1.0重量%で存在する。

本発明の接着剤組成物の多くの調製方法が存在する。それらの多くは当業者に明らかであろう。1つのそのような方法は、プレポリマーが、接着剤組成物の調製とは別々に又は同時に調製され得る方法である。

使用方法

接着剤又はシーラントとして使用するためには、固体組成物をドラム又はバケツに配置し、そして平らなタイプの分散装置を用いて、接着剤を送り出す。接着剤は、約95〜約175℃で支持体上に押出される。接着剤の湿分硬化の前、第2支持体を接着剤と接触せしめる。接着剤は、外部の機械的支持体が、接着剤の湿分硬化の間に必要とされないように十分な生強度を示す。本発明の接着剤による使用のために適切な支持体は、ガラス、金属、ポリカーボネート、アクリル酸樹脂、ABS、PVC、ビニル、木材、等を包含する。

本発明の反応性ホットメルトウレタン接着剤組成物は、種々の機構を用いて結合ラインにおいて硬化され得る。硬化反応は、利用できる活性水素原子を有する化合物とポリウレタンプレポリマーのNCO基との間で生じる。遊離活性水素を有する種々の反応性化合

物、たとえば水、硫化水素、ポリオール、アンモニア、及び他の活性化合物が当業者において知られている。そのような硬化反応は、活性化合物の大気、たとえば湿気中での存在に依存して行なわれ得、又は活性化合物が結合ラインで接着剤に添加され得る。

従来の接着剤に対する本発明の接着剤の新規特徴の1つは、その高い透過度(MVT R)及びCO₂透過速度である。その接着剤は、より厚いビーズ、フィルム又は結合ラインに適用され、フォームの形成を伴わないでより厚い接着剤マスをもたらす。

例

次の特定の例は、本発明を例示するものである。

例 1

ポリイソシアネートプレポリマーを、次の方法により調製した。反応器を、約2900の分子量を有する溶融されたポリテトラメチレンエーテルグリコール約78部により充填し、そしてそれを、約75〜80℃で約30分間、真空下で混合した。真空を、溶融されたポリオール以上に窒素雰囲気を確認することによって破壊した。約22部のジフェニルメチレンジイソシアネートプレクを、約75℃で正の窒素圧力下で反応器に添加した。得られた反応を、プレポリマー生成物が約5%以下のNCOになるまで、進行せしめた。次に、プレポリマーを取り出し、そして窒素ブランケット下できれいな乾燥したカンに貯蔵した。

テート有するエチレン-ビニルアセテートコポリマー80gを、ミキサーに添加し、そして得られた溶融物に対して真空を約30分間確立した。例1(但し、未反応MDIは、ワイプフィルムエバポレーターにおいて0.5%以下に減じられる)のポリイソシアネートプレポリマー320gを添加し、溶融物中に混合し、そして再び、その混合物に対して真空を約30分間確立した。その混合物を、容器中に注ぎ、そして冷却した。接着剤の性質は、下記第I表に示される。

例 II

123℃の差動走査熱量融点及び5の190℃でのメルトインデックス(ASTM D1238)を有するポリエステルポリエーテル熱可塑性樹脂15部を、小さなジャーに添加し、そして177℃に2時間にわたって加熱した。例Iのポリイソシアネートプレポリマー約15部を、前記溶融物に添加し、そしてそれを177℃でブレンドした。その溶融組成物は、100,000 cps以上の粘度を有し、そして冷却に基づいて、それは著しい生強度及びエラストマー性質を有した。3日後、接着剤は、引張強さ及び引張強さの実質的な上昇を有した。

前記材料の一部を、非粘着性表面上に注ぎ、そして約120/10000インチの厚さであるフィルムに延ばした。その材料を一晩冷却し、そして次に、25℃で及び50%の相対湿度で5日間硬化した。ASTMタイプ5のダイを用いて、フィルムをドッグボーン(dog bone)形に切断した。10インチ/分で流れるその得られる引張強さは2400 psiであり、そして最大伸び率は850%であった。硬化されたフィルムはひじょうに弾性であり、そして高い反発力を有した。

例 III

増粘付与剤及びビニルアセテート-エチレンコポリマーを導入する配合物を、次の方法に従って調製した。97〜103℃の環球式軟化点を有する芳香族アルファメチルスチレン増粘付与樹脂80g及び80℃のビカー軟化点(ASTM D1525)及び159℃の融点(ASTM D3418)を有するポリエステルポリエーテル熱可塑性樹脂80gのプレミックスを、375°Fで溶融するまで混合した。追加の芳香族アルファメチルスチレン増粘付与樹脂240g及び3.5のメルトインデックス及び51重量%のビニルアセ

第I表
本発明の接着剤の試験結果

物 性	温度(°F)	平均値
7日目の引張強さ	R T	2000 psi
7日目の伸び率	R T	2600 %
14日目の引張強さ	R T	3600 psi
14日目の伸び率	R T	2400 %
21日目の引張強さ	R T	3500 psi
21日目の伸び率	R T	2300 %
28日目の引張強さ	R T	4400 psi
28日目の伸び率	R T	2400 %
14日目の200gのPAFTS	N/A	313 °F
14日目の500gのSAFTS	N/A	350 °F
粘 度	300	100000 cP
粘 度	310	58000 cP
粘 度	320	31500 cP
粘 度	330	14000 cP
粘 度	340	10000 cP
粘 度	350	8250 cP
粘 度	360	7000 cP

比較例 A

97〜103℃の環球式軟化点を有する芳香族アルファメチルスチレン増粘付与樹脂約47.5部及び3.5のメルトインデックス及び51重量%のビニルアセテートを有するエチレン-ビニルアセテートコポリマー約10部を、ミキサーに約190℃で添加し、そして真空下で約30分間、混合した。例Iのポリイソシアネートプレポリマー約42.5部をミキサーに添加し、そしてその組成物を真空下

で約30分間、混合した。次にその組成物を容器中に注ぎ、そして冷却した。上記組成物から延伸された接着剤及びフィルムの性質を下記第Ⅱ表に示す。

第Ⅱ表
当業界における接着剤の試験結果

物 性	温 度 (° F)	平均値
7日目の引張強さ	R T	2 2 0 0 psi
7日目の伸び率	R T	2 3 0 0 %
14日目の引張強さ	R T	3 1 0 0 psi
14日目の伸び率	R T	2 1 0 0 %
21日目の引張強さ	R T	3 5 0 0 psi
21日目の伸び率	R T	1 8 0 0 %
28日目の引張強さ	R T	3 9 0 0 psi
28日目の伸び率	R T	1 5 0 0 %
14日目の200gのPAFTS	N/A	3 2 1 ° F
14日目の500gのSAFTS	N/A	3 2 5 ° F
粘 度	3 0 0	4 1 0 0 cP
粘 度	3 1 0	3 4 1 3 cP
粘 度	3 2 0	2 7 7 5 cP
粘 度	3 3 0	2 3 1 3 cP
粘 度	3 4 0	2 0 0 0 cP
粘 度	3 5 0	1 7 7 5 cP
粘 度	3 6 0	1 5 0 0 cP

初期取扱強度は、結合形成の後、時間の関数(25℃/50%相対湿度)としてカエデブロック剪断強さ(0.015インチ/分)で試験することによって評価された。例Ⅲの接着剤を、比較例Aの接着剤と比較した。第Ⅲ表に示される結果は、例Ⅲの接着剤が改良

された取扱強度及び硬化速度を有することを示す。

第Ⅲ表
カエデブロック剪断強さ

時 間	例 Ⅲ	比較例 A
15分	6 psi	3 psi
1時間	6 psi	1 psi
4時間	9 psi	1 psi
1日	41 psi	2 psi
4日	550 psi	2 psi
7日	480 psi	550 psi

例Ⅳ

ヘキサジオール255.9gを、使用の前、50℃でオープン中において加熱した。イソフタル酸288.0g、ヘキサジオール255.9g及び酸化防止剤2.75gを、反応器フラスコに添加した。次に、反応器を100℃以上に加熱し、この時点で、水和酸化モノブチル錳3.3gを添加した。温度を240℃に上げ、そして2時間維持し、この間、混合物は透明になった。酸価が2以下に落ちるまで、約1時間、真空を前記混合物に対して確立した。次に、その混合物を平らな表面上に注ぎ、そして冷却し、そして結晶化し、IPA-HDポリオールを形成した。上記で調製されたIPA-HDポリオール68.1g、約95℃で予備熔融された、約2900の分子量を有するポリテトラメチレンエーテルグリコール175.8g及び80℃のビカー軟化点(ASTM D1525)及び159℃の融点(ASTM D3418)を有するポリエステルポリエーテル熱可塑性樹脂145.5gをフラスコに添加し、そして180℃に加熱した。真空も、その混合物に対して確立し、そして熱を下げた。混合物が約170℃に達した後すぐに、混合を停止し、そして純粋なジ

フェニルメチレンジイソシアネートのフレークを添加した。混合を再び始め、そしてその混合物を180℃まで加熱した。混合物が均質になった後、それを冷却し、そして窒素雰囲気下で石英カン中に注いだ。その材料は、外観上いく分、曇っており、そして注ぐのに容易であった。

例Ⅴ

97~103℃の環状式軟化点を有する芳香族アルファメチルスチレン増粘付与樹脂280g、18のメルトインデックス及び51重量%のビニルアセテートを有するエチレン-ビニルアセテートコポリマー80g及び80℃のビカー軟化点(ASTM D1525)及び159℃の融点(ASTM D3418)を有するポリエステルポリエーテル熱可塑性樹脂120gを、約195℃で混合し、そして約30分間排気した。例Ⅰで製造されたプレポリマー320g(但し、未反応MDIはワイプフィルムエバポレーターにおいて0.5%以下に減じられた)を添加し、30分間混合し、そしてその材料をさらに30分間、排気し、そして次に金属容器中に注いだ。50%R. H. 及び室温での2週間の硬化の後のSAFTは、175℃以上であった。50%R. H. 及び室温での2週間の硬化の後のPAFTは約160℃であった。引張強さは3300psiであり、そして伸び率は230%であった(50%R. H. 及び室温での2週間の硬化の後)。

例Ⅵ

97~103℃の環状式軟化点を有する芳香族アルファメチルスチレン増粘付与樹脂35部、及び80℃のビカー軟化点(ASTM D1525)及び159℃の融点(ASTM D3418)を有するポリエステルポリエーテル熱可塑性樹脂25部を、約195℃で混合した。例Ⅰで製造されたプレポリマー40部(但し、未反応

MDIはワイプフィルムエバポレーターにおいて0.5%以下に減じられた)を添加し、混合し、そして次に金属容器中に注いだ。50%R. H. 及び室温での2週間の硬化の後のSAFTは、145℃以上であった。50%R. H. 及び室温での2週間の硬化の後のPAFTは約160℃であった。

上記例及びデータは、本発明の組成物が、ホットメルト及び硬化接着性質を有する反応性ホットメルトウレタン接着剤にブレンドされ得ることを示す。その接着剤は、卓越した耐熱性を有する硬化結合を有するようにブレンドされ得る。さらに、硬化された接着剤は、約2,000~4,400psiの範囲の極限引張強さ及び約850~2,600%の範囲の極限破断点伸びを有する。そのようなデータは、ブレンドされた成分が、ホットメルト接着剤及び達成された硬化性ウレタン接着剤性質の両特性を提供するように助け合うことを示す。さらに、接着剤は、卓越した耐熱性を有するようにブレンドされ得る。

上記データは、次の方法を用いてさらに研究された。

200g 剥離試験(PAFT)

500g 剪断試験(SAFT)

目 的

クラフト紙を覆層し、1インチ×1インチの結合面積を形成する。重りを、剥離及び剪断試験で結合し、そしてサンプルをオープンに置く。オープンを一定割合で温度が上昇するようにプログラムした。結合層層での温度を記録する。

装 置

1. 25℃~150℃に25℃/時で上昇できるようにプログラムできるオープン。

2. 40ポンドの答本重量クラフト紙。
3. 200及び500gの重り。
4. オープン温度をモニターするための装置。
5. オープン中においてサンプルを支持するための装置。
6. 剥離紙
7. 2本のガラス棒、それぞれ0.5インチの直径及び8インチの長さ。1つのガラス棒は、個々の端で10ミルのシムを有すべきである。

サンプル調製:

1. クラフト紙を2枚のシートに切断、それぞれ6インチ×12インチ。
2. 剥離紙を2片に切断、それぞれ2インチ×12インチ。
3. クラフト紙の1片を熱絶縁体、たとえば錠剤の裏、ヘビーチップボード、等にテープで付ける。
4. 2片の剥離紙を、クラフトの中央に縦に、正確に1インチ離れてテープで付ける。
5. 剥離紙の上部に2つ目のクラフト紙片を積層し、その結果、剥離紙は、クラフト紙の初めの片を完全に被覆する。2つ目のクラフト紙片の一端のみを前記複合材料にテープで付ける。
6. 2つ目のクラフト紙片を後方に折りたたみ、そしてテープ“ヒンジ”上にシムされたガラス棒を置く。
7. できるだけテープ“ヒンジ”に近づけてクラフト紙の2つ目のシートの下にシムされていないガラス棒を置く。(クラフト紙の2つ目の片は現在、2つのガラス棒間に存在する。シムされた棒は、外観上、上部に存在する。シムされていない棒は、それは後方に折りたたまれているので、クラフト紙の2つ目の片により一部かくされている。)

引張り/伸び試験

目的:

この試験方法は、引張特性が一定の歪速度で決定され得る方法を記載する。

装置:

1. インストロン引張りテスター又は同等のテスター。
2. テフロン引落しシート。
3. ASTM D-412タイプCダイ。
4. マイクロメーター。

サンプル調製:

1. 20~30ミルの接着剤フィルムの調製。フィルムはボイドを含むべきでない。
2. 50%RH、25℃で室内においてフィルムを硬化せしめる。
3. ASTM D-412タイプの5ダイによりフィルムから少なくとも5つのサンプルの切断。
4. 中央のゲージセクションでの個々のサンプルのフィルムの厚さの測定及び記録。適切に切断される場合、サンプルは、0.25インチのゲージセクション幅を有すべきである。
5. 25℃で、50%の相対湿度で少なくとも18時間、サンプルのコンディショニング。

試験方法:

1. 2°ギャップに引張テストジョーを設定し、そしてサンプルを結合する。
2. 応力対歪を記録しながら、サンプルが破壊するまで、10°/分の一定の歪速度で伸ばす。
3. 残るサンプルにより段階1及び2をくり返す。

8. 剥離紙間のクラフト紙の初めの片上にその通常の適用温度(たとえば350°F)でホットメルトの流れを注ぐ。

9. クラフト紙の底のシートを通して両ガラス棒をすばやく押す。(シムされたガラス棒はフィルム中にホットメルト誘導し、そして第2の棒は、結合を形成するために、第1のクラフト紙上に第2片のクラフト紙を引き寄せる。)

10. 横に4インチ及び縦に6インチにその“サンドイッチ”をトリムする。

11. その“サンドイッチ”を6片に切断し、個々の片は1×4インチである。

12. 25℃で、50%RHで、室内において、結合を十分に硬化せしめる。

方法:

1. オープン中に1つの“端”から5個のサンプルを吊り下げる。
2. 個々の3個のサンプルの端に200gの重りを剥離紙様で結合する。
3. 個々の3個のサンプルの端に500gの重りを剪断紙様で結合する。
4. 25℃でオーブを開始し、そして25℃/時で連続的に温度を上げる。
5. サンプルを観察し、そしてサンプルが離層し、そして重りが落下する温度を記録する。

報告:

- 3個の剥離及び3個の剪断サンプルが破壊する平均温度を報告する。

計算:

1. 引張応力-サンプルの断面積によりその力を割り算することによって引張応力を計算する。
2. 歪伸び率-初期サンプルギャップにより問題の点でのサンプル長さ又は引張テストジョーギャップを割り算し、そして100%をかけることによってその伸び率を計算する。

報告:

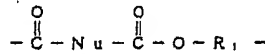
1. 少なくとも5種のサンプルの平均としての破断点伸び。
2. 少なくとも5種のサンプルの平均としての応力の最高点での極限引張強さ及び伸び率。
3. 少なくとも5種のサンプルの平均としての降伏点での引張強さ及び伸び率。

上記の明細書、例、データ及び論議は、本発明の詳細な開示を提供する。しかしながら、本発明の種々の態様は、本発明の範囲内で変更できる。

要 約 書

補正書の翻訳文提出書
(特許法第184条の8)

熱可塑性ホットメルト接着剤及び反応性接着剤の特性を組合すホットメルト接着剤組成物は、下記式：



〔式中、Nuは主に置換族であり、そしてR₁はC₂、アルキレン又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいづれかからランダムに選択される〕を有するポリエステルポリエーテル熱可塑性エラストマーとポリイソシアネートプレポリマーとをブレンドすることによって調製され得る。得られる組成物は柔軟であり、そして接着剤又はシーラントとして使用され得る。

平成4年9月16日

特許庁長官 麻 生 渡 殿

1 特許出願の表示

PCT/US91/02216

2 発明の名称 (特許法第1条)

熱安定性ホットメルト湿分-硬化ポリウレタン接着剤組成物

3 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国、デラウェア、19890、
ウィルミントン、スイート、780、ノース
マーケット ストリート 1100名 称 エイチ・ビー・ヒュラー ライセンシング アンド
ファイナンスング インコーポレイティド

4 代 理 人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号静光虎ノ門ビル
〒105 電話 (3504) 0721

氏 名 弁理士 (6579) 青 木 朗

(外3名) 印鑑

5 補正書の提出年月日

1992年2月19日

6 添付書類の目録

補正書の翻訳文



I 通

明 細 書

熱安定性ホットメルト湿分-硬化ポリウレタン接着剤組成物

発明の分野

本発明は、ウレタンプレポリマー及びセグメント化された熱可塑性エラストマーを含んで成る押出可能な湿分-硬化ホットメルトウレタン接着剤に関する。

関連文献

ホットメルト接着剤及び湿分-硬化ウレタン接着剤は、良く知られている一般的な接着剤の種類である。ホットメルト接着剤は一般的に、もう1つの加工物を固定することが所望される加工物上に高温で接着剤組成物を押出すことによって便利に適用され得る熱可塑性材料を含んで成る。接着剤結合は、その組成物が冷たくなるにつれて粘着性を高める。ホットメルト接着剤は一般的に生強度、すなわち結合の完全な固化の前の開始強度を有し、そしてそれらは、接着剤の固化又は硬化工程の間、排気されるべき溶媒を取り扱うのに容易であり、そしてそれを含まない追加の利点を有する。しかしながら、ホットメルト接着剤は、結合ラインを形成するのに冷却した後、熱可塑性組成物は感温性であり、換言すれば、結合マスガ、加工物の温度及び接着剤層が上昇するにつれて結合強度を失う欠点を有する。さらに、ホットメルト接着剤は、炭化水素溶媒及びいくつかの有機組成物の存在下で物理的に不安定になる傾向がある。

もう1つのタイプのホットメルト接着剤は、イソシアネートプレポリマー、熱可塑性ポリウレタン又はポリエステル、及びケトン樹脂、アセトフェノン縮合樹脂の水素化生成物及びそれらの混合物か

ら成る群から選択された合成樹脂の組合せを教授するアメリカ特許第4,585,919号 (Reichleなど) に開示される。

アメリカ特許第4,775,719号 (Marhevkaなど) は、55重量%又はそれ以下のエチレン含有率を有するエチレン-ビニルモノマー、ポリイソシアネートプレポリマー及び芳香族粘着付与樹脂を含んで成る、Uchigakiのよりも低い粘度を有する、熱的に安定したホットメルト湿分-硬化ポリウレタン接着剤を開示する。アメリカ特許第4,808,255号 (Marhevkaなど) は、熱可塑性ポリマー、相溶性硬化ウレタンポリアルキレンポリオールプレポリマー及び粘着付与剤を含んで成る、熱的に安定した湿分-硬化ウレタンホットメルト接着剤を開示し、そしてアメリカ特許第4,820,368号 (Marhevkaなど) は、熱可塑性ポリマー、相溶性硬化ウレタンポリエステルポリオールプレポリマー及び粘着付与剤を含んで成る。熱的に安定した湿分-硬化ウレタンホットメルト接着剤を開示する。これらの接着剤は、硬化に基づいて、強い結合を形成する。

EP-A-248658号は、結晶性ポリエーテルジオール及びジイソシアネートの反応生成物を含んで成るポリウレタンホットメルト接着剤組成物を開示する。この引例の実施においては、十分なポリエステルジオールが、残留するイソシアネート基を実質的に有さないポリウレタン組成物を形成するために、存在する。

アメリカ特許第3,686,146号は、ホットメルト接着剤として使用され得る熱可塑性ポリウレタンを開示する。これらの組成物は、-NCOプレポリマー及び過剰の-OH末端ポリエステル反応生成物に起因する。過剰の-OH官能価により、その反応生成物は、遊離イソシアネート基の有意な量を有することができず、そして従って湿分硬化しない。

発明の要約

本発明は、初期に高い生強度のホットメルト結合を形成するために押出され得、そして接着剤結合に湿分-硬化することができる、熱安定性の改良されたウレタンホットメルト接着剤組成物に関する。これらの化合物は、触媒、染料、インヒビター、酸化防止剤、UV吸収剤、ワックス、接着促進剤（たとえばシラン基材の接着促進剤、たとえばN-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン）及び他の従来の添加剤を包含する。

成分の選択

接着剤組成物に使用するための成分の選択においては、プレポリマーのポリオール及びポリエーテルポリエステル熱可塑性樹脂部分のポリオールが少なくとも部分的に相溶性であるべきである。これは卓越した品質を有する均質の接着剤組成物をもたらす。好ましくは、2種の成分に使用されるポリオールは、同等のポリオールであり、そして最々とも好ましくは、それらは同じポリオールである。接着剤組成物の残留粘着性の改良は、組成物に選択された粘着付与剤を導入することによって得られる。実際、本発明の接着剤は、種々の粘着付与剤が使用される場合、卓越した感圧属性を示すことができる。しかしながら、選択された粘着付与剤は、ポリエーテルポリエステル熱可塑性樹脂及びプレポリマー成分と少なくとも部分的に相溶性であるべきである。

調製

反応体の割合

組成物の熱可塑性樹脂部分は、2つの部分に分けられる：ポリエステルポリエーテル熱可塑性樹脂及び相溶性ビニルポリマー。熱可

塑性樹脂は、接着剤組成物中に約5～約80重量%の量で存在する。好ましくは、それは約5～約65重量%、より好ましくは約5～約60重量%、最々とも好ましくは、約5～約35重量%、及び最良に好ましくは約5～約15重量%である。

任意の相溶性ビニルポリマーは約0～約30重量%の量で存在する。好ましくは、それは約5～30重量%及び最々とも好ましくは約5～約15重量%で使用される。

イソシアネートプレポリマーは、接着剤組成物の約20～約95重量%で存在する。好ましくは、それは約25～約85重量%、より好ましくは約30～約50重量%、及び最々とも好ましくは約25～約45重量%で存在する。

粘着付与剤は、約0～約60重量%、好ましくは約10～約60重量%、より好ましくは約15～約50重量%、及び最々とも好ましくは約30～約50重量%で存在する。

シランは、ある用途のために組成物に導入され得る。それは約0～約2重量%、及び好ましくは約0.5～約2重量%、及び最々とも好ましくは約0.5～約1重量%で存在する。さらに、充填剤は、約0～約50重量%で存在し、可塑剤は約0～約10重量%で存在し、そして触媒は約0～約1.0重量%で存在する。

本発明の接着剤組成物の多くの調製方法が存在する。それらの多くは当業者に明らかであろう。

従来の接着剤に対する本発明の接着剤の新規特徴の1つは、その高い透過度(MVT)及びCO₂透過速度である。その接着剤は、より厚いビーズ、フィルム又は結合ラインに適用され、フォームの形成を伴わないでより厚い接着剤マスをもたらす。

例

次の特定の例は、本発明を例示するものである。

例 I

ポリイソシアネートプレポリマーを、次の方法により調製した。反応器を、約2900の分子量を有する溶融されたポリテトラメチレンエーテルグリコール約78部により充填し、そしてそれを、約75～80℃で約30分間、真空下で混合した。真空を、溶融されたポリオール以上に窒素雰囲気確立することによって破壊した。約22部のジフェニルメチレンジイソシアネートフレークを、約75℃で正の窒素圧力下で反応器に添加した。得られた反応を、プレポリマー生成物が約5%以下のNCOになるまで、進行せしめた。次に、プレポリマーを取り出し、そして窒素プランケット下できれいな乾燥したカンに貯蔵した。

例 II

123℃の差動走査熱重融点及び6の190℃でのメルトインデックス(ASTM D1238)を有するポリエステルポリエーテル熱可塑性樹脂(dupontからのDyva x[®])15部を、小さなジャーに添加し、そして177℃に2時間にわたって加熱した。例Iのポリイソシアネートプレポリマー約15部を、前記溶融物に添加し、そしてそれを177℃でブレンドした。その溶融組成物は、100,000 cps以上の粘度を有し、そして冷却に基づいて、それは著しい生強度及びエラストマー性質を有した。3日後、接着剤は、引裂強さ及び引張強さの実質的な上昇を有した。

前記材料の一部を、非粘着性表面上に注ぎ、そして約120/1000インチの厚さであるフィルムに延ばした。その材料を一晚冷却し、そして次に、25℃で及び50%の相対湿度で5日間硬化した。ASTMタイプ5のダイを用いて、フィルムをドッグボーン

(dog bone)形に切断した。10インチ/分で流れるその得られる引張強さは2400 psiであり、そして最大伸び率は850%であった。硬化されたフィルムはひじょうに弾性であり、そして高い反発力を有した。

例 III

増粘付与剤及びビニルアセテート-エチレンコポリマーを導入する配合物を、次の方法に従って調製した。97～103℃の環状式軟化点を有する芳香族アルファメチルスチレン増粘付与樹脂80g及び80℃のビカー軟化点(ASTM D1525)及び159℃の融点(ASTM D3418)を有するポリエステルポリエーテル熱可塑性樹脂(dupontからのHYTREL[®] HTX-8122)80gのブレミックスを、375°Fで溶融するまで混合した。

上記で調製されたIPA-HDポリオール681g、約95℃で予備溶融された、約2900の分子量を有するポリテトラメチレンエーテルグリコール175.8g及び80℃のビカー軟化点(ASTM D1525)及び159℃の融点(ASTM D3418)を有するポリエステルポリエーテル熱可塑性樹脂(dupontからのHYTREL[®] HTX-8122)145.5gをフラスコに添加し、そして180℃に加熱した。真空も、その混合物に対して確立し、そして熱を下げた。混合物が約170℃に達した後すぐに、混合を停止し、そして純粋なジフェニルメチレンジイソシアネートのフレークを添加した。混合を再び始め、そしてその混合物を180℃まで加熱した。混合物が均質になった後、それを冷却し、そして窒素雰囲気下で石英カン中に注いだ。その材料は、外観上いく分、曇っており、そして注ぐのに容易であった。

例 V

97~103℃の環球式軟化点を有する芳香族アルファメチルスチレン増粘付与樹脂280g、18のメルトインデックス及び51重量%のビニルアセテートを有するエチレン-ビニルアセテートコポリマー80g及び80℃のビカー軟化点(ASTM D1525)及び159℃の融点(ASTM D3418)を有するポリエステルポリエーテル熱可塑性樹脂(dupontからのHYTREL® HTX-8122)120gを、約195℃で混合し、そして約30分間排気した。例Iで製造されたプレポリマー320g(但し、未反応MDIはワイプフィルムエバポレーターにおいて0.5%以下に減じられた)を添加し、30分間混合し、そしてその材料をさらに30分間、排気し、そして次に金属容器中に注いだ。50%R、H、及び室温での2週間の硬化の後のSAFTは、175℃以上であった。50%R、H、及び室温での2週間の硬化の後のPAFTは約160℃であった。引張強さは3300psiであり、そして伸び率は230%であった(50%R、H、及び室温での2週間の硬化の後)。

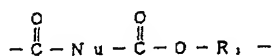
例 VI

97~103℃の環球式軟化点を有する芳香族アルファメチルスチレン増粘付与樹脂35部、及び80℃のビカー軟化点(ASTM D1525)及び159℃の融点(ASTM D3418)を有するポリエステルポリエーテル熱可塑性樹脂(dupontからのHYTREL® HTX-8122)25部を、約195℃で混合した。例Iで製造されたプレポリマー40部(但し、未反応MDIはワイプフィルムエバポレーターにおいて0.5%以下に減じられた)を添加し、混合し、そして次に金属容器中に注いだ。50%R、H、及び室温での2週間の硬化の後のSAFTは、145℃以上であっ

請 求 の 範 囲

1. 始めに高い生強度のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして接着剤結合に湿分硬化することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤組成物であって：

(a) 下記式：



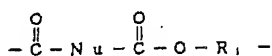
(式中、個々の単位のために、Nuは主に環状核であり、そしてR₁はC₁₂-αアルキレンサブユニット又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいずれかからランダムに選択される)で表わされる反復単位を有するポリマーを含んで成る、ポリエステルセグメント及び非晶性長鎖のポリエーテルセグメントの両者を有するポリエステルポリエーテルコポリマー約5~80重量%；及び

(b)(i) ポリオール；及び

(ii) 約2又はそれ以上のイソシアネート官能値を有する多官能イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマー約20~95重量%を含んで成る組成物。

2. 始めに高い生強度のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして接着剤結合に湿分硬化することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤組成物であって：

(a) 下記式：



た。50%R、H、及び室温での2週間の硬化の後のPAFTは約160℃であった。

上記例及びデータは、本発明の組成物が、ホットメルト及び硬化接着性質を有する反応性ホットメルトウレタン接着剤にブレンドされ得ることを示す。その接着剤は、卓越した耐熱性を有する硬化結合を有するようにブレンドされ得る。さらに、硬化された接着剤は、約2,000~4,400psiの範囲の極限引張強さ及び約850~2,600%の範囲の極限破断点伸びを有する。そのようなデータは、ブレンドされた成分が、ホットメルト接着剤及び達成された硬化性ウレタン接着剤性質の両特性を提供するように助け合うことを示す。

(式中、個々の単位のために、Nuは主に環状核であり、そしてR₁はC₁₂-αアルキレンサブユニット又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいずれかからランダムに選択される)で表わされる反復単位を有するポリマーを含んで成る、ポリエステルセグメント及び非晶性長鎖のポリエーテルセグメントの両者を有するポリエステルポリエーテルコポリマー約5~65重量%；

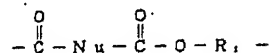
(b)(i) ポリオール；及び

(ii) 約2又はそれ以上のイソシアネート官能値を有する多官能イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマー約25~85重量%；及び

(c) 粘着付与剤約10~60重量%を含んで成る組成物。

3. 始めに高い生強度のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして接着剤結合に湿分硬化することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤組成物であって：

(a) 下記式：



(式中、個々の単位のために、Nuは主に環状核であり、そしてR₁はC₁₂-αアルキレンサブユニット又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいずれかからランダムに選択される)で表わされる反復単位を有するポリマーを含んで成る、ポリエステルセグメント及び非晶性長鎖のポリエーテルセグメントの両者を有するポリエステルポリエーテルコポリマー約5~60重量%；及び

(b)(i) ポリオール；及び

(ii) 約2又はそれ以上のイソシアネート官能価を有する多官能価イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマー約25～80重量%；

(c) 相溶性ビニルポリマー約5～30重量%；及び

(d) 粘着付与剤約10～60重量%を含んで成る組成物。

4. Nuが環状二酸に由来する請求の範囲第1～3のいずれか1項記載の組成物。

5. 前記環状二酸が芳香族二酸である請求の範囲第4項記載の組成物。

6. 前記芳香族二酸がテレフタル酸又はイソフタル酸又はその混合物を含んで成る請求の範囲第5項記載の組成物。

7. 前記長鎖のサブユニットがポリエーテルグリコール成分を含んで成る請求の範囲第1～3のいずれか1項記載の組成物。

8. 前記ポリエーテルグリコール成分がポリテトラメチレンエーテルグリコール成分を含んで成る請求の範囲第7項記載の組成物。

9. 前記ポリオールが、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアルキレンポリオール又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第1～3のいずれか1項記載の組成物。

10. 前記ポリオールがポリエーテルポリオールを含んで成る請求の範囲第9項記載の組成物。

11. 前記ポリエーテルグリコールがポリテトラメチレンエーテルグリコールを含んで成る請求の範囲第10項記載の組成物。

12. 前記イソシアネートが、ジフェニルメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第1～3のいずれか1項記載の組成物。

含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいずれかからランダムに選択される）で表わされる反復単位を有するポリマーを含んで成る、ポリエステルセグメント及び非晶性長鎖のポリエーテルセグメントの両者を有するポリエステルポリエーテルコポリマー約5～15重量%；

(b) (i) ポリテトラメチレンエーテルグリコール及び

(ii) ジフェニルメチレンジイソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマー約30～50重量%；

(c) 約40～60重量%のビニルアセテートを含んで成るエチレンビニルアセテートコポリマー約5～15重量%；及び

(d) アルファメチルスチレン粘着付与剤樹脂約30～50重量%を含んで成る組成物。

13. 前記イソシアネートがジフェニルメチレンジイソシアネートを含んで成る請求の範囲第12項記載の組成物。

14. シラン基材の接着促進剤化合物約0.5～2重量%をさらに含んで成る請求の範囲第1～3のいずれか1項記載の組成物。

15. 前記シラン基材の接着促進剤化合物が α -メチルアミノプロビルトリメトキシシランを含んで成る請求の範囲第14項記載の組成物。

16. 前記粘着付与剤がロジンエステル、芳香族樹脂又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第2～3のいずれか1項記載の組成物。

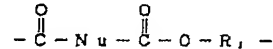
17. 前記粘着付与剤が芳香族樹脂を含んで成る請求の範囲第16項記載の組成物。

18. 前記芳香族樹脂がアルファメチルスチレン、スチレンモノマー、クロロン、インデンビニルトルエン又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第17項記載の組成物。

19. 前記相溶性ビニルポリマーが、高ビニルアセテート含有率のエチレンビニルアセテートコポリマー、エチレンアクリル酸樹脂又はそれらの混合物を含んで成る請求の範囲第8項記載の組成物。

20. 前記エチレンビニルアセテートコポリマーがビニルアセテート約40～60重量%を含んで成る請求の範囲第19項記載の組成物。

21. (a) 下記式：



〔式中、 Nu の単位のために、 Nu はイソフタル酸及びテレフタル酸の混合物に由来し、そして R_1 は C 、アルキレン又はポリテトラメチレンエーテルグリコールに由来するポリオキシアルキレン基を

国際調査報告

PCT/US 91/02216

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		Of technical character, relating to the art of
Inventor's Classification (IPC) as to the International Classification and (ICP)		
Int. Cl. 5	C08G18/10 ; C08G18/42 ; C08G18/76 ; C08J17/04	
II. FIELD(S) SEARCHED		
Classification System		
Int. Cl. 5	C08G ; C08J	
Documentation Searched under the International Classification		
In the Event that such Documents are Included in the Field Search		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹		
Category ²	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages ³	Relevant to Claim No. ⁴
X	DE, A, 2014170 (TETJIN) 15 October 1970 see page 4, line 18 - page 7, line 23; claim 1; example 1	1-11, 14-24, 30-40
A	EP, A, 0248658 (SCOTT BADER) 09 December 1987 see page 2, line 24 - page 5, line 12; claims 1-13	1
A	EP, A, 0125009 (BOSTIK) 14 November 1984 see page 6, line 22 - page 8, line 20; claims 1, 3, 6	1
A	US, A, 4206299 (YAMAZAKI ET AL) 03 June 1980 see column 2, line 53 - column 4, line 29; claims 1-5	1, 12, 13
¹ Symbol indicating the nature of the document: "X" document forming the present state of the art which is not considered to be of particular relevance "A" document not published as yet or after the international filing date "U" document which may have been published as a preliminary document or which is cited by the applicant as prior art or as a document of interest "O" document published in the form of a brochure, leaflet, or other printed matter "R" document published prior to the international filing date but after the priority date		
² "X" later document published after the international filing date in priority field and not in field with the present art ³ "X" document not published as yet or after the international filing date ⁴ "X" document of particular relevance to the claimed invention "U" document of particular relevance to the claimed invention "O" document of particular relevance to the claimed invention "R" document of particular relevance to the claimed invention		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Award/Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
24 JUNE 1991	12. 02. 91	
International Searching Authority	Signature of Authorizing Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE	BOURGOINJE A. F.	

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND PAGE)		
Category	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passage	Referred to in Claim No.
A	Adhesive Age November 1987, Atlanta, GA, US pages 32 - 35; Huber et al.: "Shaping Reactive Hot Melts Using LHM Copolyesters" see the whole document	1
A	EP-A-0289945 (H.B. FULLER) 09 November 1988 see the whole document & US-A-4808255 (cited in the application)	1-50
A	EP-A-0293602 (H.B. FULLER) 07 December 1988 see the whole document & US-A-4820368 (cited in the application)	1-50

For PCT/US 91/02216, see classification PPH

This search lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The numbers are as recorded in the European Patent Office EDP file on. The European Patent Office is not liable for those particulars which are merely given for the purpose of information. 24/06/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2014170	15-10-70	CA-A- 954249 FR-A, B 2039139 GB-A- 1287691 US-A- 3686146	03-09-74 15-01-71 06-09-72 22-08-72
EP-A-0248658	03-12-87	None	
EP-A-0125009	14-11-84	GB-A- 2137638 AU-B- 568540 AU-A- 2639984 AU-B- 569904 AU-A- 2640084 CA-A- 1225492 EP-A, B 0125008 JP-A- 59197201 JP-A- 59197482 US-A- 4618651	10-10-84 07-01-88 11-10-84 04-02-88 11-10-84 11-08-87 14-11-84 08-11-84 09-12-84 21-10-86
US-A-4206299	03-06-80	None	
EP-A-0289945	09-11-88	US-A- 4808255 JP-A- 1054087	28-02-89 01-03-89
EP-A-0293602	07-12-88	US-A- 4820368 JP-A- 1054089	11-04-89 01-03-89

EP 9102216

For more details about this search, see Official Journal of the European Patent Office, No. 13/91

第1頁の続き

◎発明者 ジンメル, ジョン エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55113, セント ボール, センテンニ
アル ドライブ 1796

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成10年(1998)8月18日

【公表番号】特表平5-505846

【公表日】平成5年(1993)8月26日

【年通号数】

【出願番号】特願平3-507633

【国際特許分類第6版】

C08G 18/42 NEG

C09J 175/06 JFB

【F I】

C08G 18/42 NEG

C09J 175/06 JFB

手続停止書

平成10年2月3日

特許庁長官 殿 手 書 出 発

1. 事件の表示

平成5年特許第307633号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 アイチ、ビー、ヒューラー ライヤンレンダ アンド
ファイナンシング インコーポレイティド

3. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37ビル
有和特許法律事務所 電話 03-5470 1500

氏名 弁護士(7751) 石 田 政 司

4. 補正対象書類名

請求の範囲

5. 補正対象項目名

請求の範囲

6. 補正の方向

請求の範囲を別紙の通り補正します。

7. 補正書類の目録

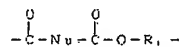
請求の範囲

1頁

請求の範囲

1. 初期に高い伸縮性のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして接着結合に硬化化することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤組成物であって：

(a) 下記式：



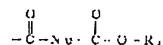
〔式中、各単位において、Nuは主に環状炭素であり、そしてR₁はC₁₋₁₀アルキレンサブユニット又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいずれかからランダムに選択される〕の繰り返し単位を含むポリマーを含んで成る非晶性長鎖ポリエーテルセグメントおよびポリエーテルセグメントの両方を有するポリエステルポリエーテルポリマー5〜80重量%；及び

(b) (i) ポリオール；及び

(ii) 2又はそれ以上のイソシアネート官能基を有する多官能性イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートアプレポリマー20〜80重量%を含んで成る組成物。

2. 初期に高い伸縮性のホットメルト結合を形成するように押出され得、そして接着結合に硬化化することができる、熱安定性を有するウレタンホットメルト接着剤組成物であって：

(a) 下記式：



〔式中、各単位において、Nuは主に環状炭素であり、そしてR₁はC₁₋₁₀アルキレンサブユニット又はポリオキシアルキレン基を含んで成る非晶性長鎖のポリエーテルサブユニットのいずれかからランダムに選択される〕の繰り返し単位を含むポリマーを含んで成る非晶性長鎖ポリエーテルセグメントおよびポリエーテルセグメントの両方を有するポリエステルポリエーテルポリマー5〜80重量%；

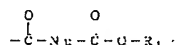
(b)(i) ポリオール；及び

(ii) 2又はそれ以上のイソシアネート官能基を有する多官能低イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマー25～85重量％；及び

(c) 粘着付与剤1～5重量％を含んで成る組成物。

5. 初期に高い強度のホットメルト結合を形成するように押出され、そして接着時に部分硬化することができる、高粘性を有するウランホットメルト接着剤組成物であって：

(a) 下記式：



〔式中、各単位において、Nは主に炭素であり、そしてR：はC₁₋₆アルキレンサソユニット又はポリオキシソルやレン基を含んで成る非脂性炭素のポリエーテルサソユニットのいずれかからランダムに選択される〕の繰り返し単位を有するポリマーを含んで成る非脂性炭素ポリエーテルセグメントおよびポリエステルセグメントの両方を有するポリエステルポリエーテルポリマー5～60重量％；及び

(b)(i) ポリオール；及び

(ii) 2又はそれ以上のイソシアネート官能基を有する多官能低イソシアネートの反応生成物を含んで成るポリイソシアネートプレポリマー20～80重量％；

(c) 相溶性ビニルポリマー5～30重量％；及び

(d) 粘着付与剤1～6重量％を含んで成る組成物。

4. Nがチレフタル酸、イソフタル酸およびその混合物から成る群より選択された芳香族環状二酸に由来する請求項1～3のいずれか1項記載の組成物。

5. 長鎖のサブユニットがポリエーテルグリコール部分を含む、前記ポリエーテルグリコール部分がポリテトラメチレンエーテルグリコールである、請求項1～3のいずれか1項記載の組成物。

6. 前記ポリオールが、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、

ポリアルキレンポリオールまたはその混合物を含む、請求項1～3のいずれか1項記載の組成物。

Family list

9 application(s) for: WO9115530 (A1)

1 HOT MELT MOISTURE-CURE POLYURETHANE ADHESIVE

Inventor: ANDERSON GREGORY J [US]; Applicant: FULLER H B LICENSING FINANC
ZIMMEL JOHN M [US] [US]
EC: C08G18/10; C08G18/10; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/40; C08G18/42; (+12)
Publication info: AT115973 (T) — 1995-01-15

2 Hot Melt Moisture-Cure Polyurethane Adhesive

Inventor: ANDERSON GREGORY J [US]; Applicant: FULLER H B LICENSING FINANC
ZIMMEL JOHN M [US] [US]
EC: C08G18/10; C08G18/10; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/40; C08G18/42; (+11)
Publication info: CA2077336 (A1) — 1991-10-01
CA2077336 (C) — 1997-08-19

3 HOT MELT MOISTURE-CURE POLYURETHANE ADHESIVE

Inventor: ANDERSON GREGORY [US]; Applicant: FULLER H B LICENSING FINANC
ZIMMEL JOHN [US] [US]
EC: C08G18/10; C08G18/10; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/40; C08G18/42; (+12)
Publication info: DE69106134 (T2) — 1995-05-11

4 HOT MELT MOISTURE-CURE POLYURETHANE ADHESIVE.

Inventor: ANDERSON GREGORY J [US]; Applicant: FULLER H B LICENSING FINANC
ZIMMEL JOHN M [US] [US]
EC: C08G18/10; C08G18/10; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/40; C08G18/42; (+12)
Publication info: EP0544672 (A1) — 1993-06-09
EP0544672 (B1) — 1994-12-21

5 HOT MELT MOISTURE-CURE POLYURETHANE ADHESIVE

Inventor: Applicant:
EC: C08G18/10; C08G18/10; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/40; C08G18/42; (+10)
Publication info: JP3022924 (B2) — 2000-03-21

6 HOT MELT MOISTURE-CURE POLYURETHANE ADHESIVE

Inventor: Applicant:
EC: C08G18/10; C08G18/10; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/40; C08G18/42; (+10)
Publication info: JP5505846 (T) — 1993-08-26

7 Thermally stable hot melt moisture-cure polyurethane adhesive composition

Inventor: ANDERSON GREGORY J [US]; Applicant: H B FULLER FULLER LICENSING &
ZIMMEL JOHN M [US] [US]
EC: C08G18/10; C08G18/10; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/40; C08G18/42; (+6)
Publication info: US5441808 (A) — 1995-08-15

8 Thermally stable hot melt moisture-cure polyurethane adhesive composition

Inventor: ANDERSON GREGORY J [US]; Applicant: FULLER H B LICENSING FINANC
ZIMMEL JOHN M [US] [US]
EC: IPC: (IPC1-7): C08K20/00
Publication info: US5939499 (A) — 1999-08-17

9 HOT MELT MOISTURE-CURE POLYURETHANE ADHESIVE

Inventor: ANDERSON GREGORY J [US]; Applicant: FULLER H B LICENSING FINANC
ZIMMEL JOHN M [US] [US]
EC: C08G18/10; C08G18/10; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/40; C08G18/42; (+12)
Publication info: WO9115530 (A1) — 1991-10-17

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

